

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-234349

(43)Date of publication of application : 17.09.1990

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 01-051874

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 06.03.1989

(72)Inventor : TANIGUCHI KEIJI

KIMURA OKITOSHI

KAHATA TOSHIYUKI

(54) SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a secondary battery with highly flexible, seat-like electrodes having excellent adhesiveness to metal sheets by utilizing powdery conductive high polymer.

CONSTITUTION: A specified amount of conductive high polymer, conductive minute particles of an optional composition, steel balls, etc., are added to a binder solution and then dispersed. The dispersed liquid is applied on a conductive film, and then by drying it, a sheet-like electrode can be obtained. Conductive films include coating films on which metals such as iron and aluminum or alloys are evaporation-deposited or applied and the film thickness should preferably be 5 to 50 μ m. Conductive high-polymers include polypyrrol and polythiophen, which are to be used conveniently as needed. The particle size of conductive high-polymer and conductive minute particles should preferably be from 0.1 μ to 500 μ . As a result, a secondary battery with highly flexible and highly reliable seat-like electrodes can be obtained.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-234349

⑤ Int. Cl.⁵H 01 M 4/02
10/40

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)9月17日

C 8939-5H
Z 8222-5H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 2次電池

⑯ 特 願 平1-51874

⑰ 出 願 平1(1989)3月6日

⑱ 発 明 者 谷 口 圭 司 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 木 村 興 利 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑱ 発 明 者 加 幡 利 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 和 社

1. 発明の名称

2次電池

2. 特許請求の範囲

導電性フィルム上に、少なくとも導電性高分子微粒子およびバインダーよりなるコート層が塗設されてなるシート状電極を有することを特徴とする2次電池。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、導電性高分子を利用した2次電池に関する。

〔従来の技術〕

従来、導電性高分子よりなるシート状電極としては特開昭62-20243、特開昭61-133557の如く、金属薄板(集電体)または金属メッシュ上に電解重合で導電性高分子をフィルム状に析出させ、電極としたものが公知であるが、このものは導電性高分子のフィルム自体の強度またはフィルムと金属薄板との接着強度が低く、電

池を組み立てる際、導電性高分子層の脱落等の問題があった。また、電解重合では膜の厚みをコントロールする事が難しく、厚くする事も困難であった。

また、本電解重合方法は導電性高分子層がフィルム状で得られやすいものの、生産性が低く、これに対し、粉末状で得られるが生産性の良い化学重合法で作られた導電性高分子をフィルム状にして利用する方法が望まれていた。

一方、合剤型とよばれ、粉状または微粒子状導電性高分子をポリテトラフルオロエチレン等の結着剤及びカーボンブラック等の導電性材料と共に混練し、プレスしてシート状電極とする方法もあるが(例えば特開昭63-76260)、集電体との接着性が悪く、また、シート自体の可撓性が悪く、曲げ等で折れやすいものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、こうした実情に鑑み、粉末状導電性高分子を利用し、金属薄板への接着性に優れ、可撓性が高く、また導電性高分子層の脱落もな

い優れたシート状電極を有する2次電池を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は金属薄板上に導電性高分子微粒子、バインダー及び必要に応じて導電性微粒子よりなるコート層が塗設されてなるシート状電極を有する事を特徴とする2次電池に関するものである。

本発明において使用する導電性フィルムとしては、アルミニウム、鉄、ニッケル、SUS等の金属あるいは合金、炭素体あるいは SnO_2 、 In_2O_3 等の金属酸化物を蒸着あるいは塗布したコーティングフィルム、ポリピロール等の導電性高分子等が挙げられる。導電性フィルムの形態としては薄板、貫通孔を有する薄板、二次元網目状である。導電性フィルムの厚さとしては $1\sim 100\mu\text{m}$ 好ましくは、 $5\sim 50\mu\text{m}$ のものが用いられる。

また、導電性高分子としては、例えばポリピロール、ポリチオフェン、ポリ- β -メチルチ

オフェン、ポリカルバゾール、ジフェニルベンジジン重合体、ポリトリフェニルアミン、ポリチアジール、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリピリダジン、ポリアズレン、ポリセレノフェン、ポリピリジン、ポリアセン、ポリペリナフタレン等が適宜用いられる。

また、これら導電性高分子に対するドーパントとしては BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 $[(n-\text{Bu})_4\text{N}]^+$ 、 $[(n-\text{Et})_4\text{N}]^+$ 、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 等がある。

また、本発明で用いるバインダーとしてはエチレン-酢ビ共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エポキシ樹脂、フッ化ビニリデン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリエステル樹脂等が用いられる。これらバインダーは導電性高分子を分散する能力があり(極性基と

非極性基よりなる分子構造)及び金属との接着能力が高く、かつ電解液への溶解、膨潤がなく、可塑性にも優れていなければならない。

また、導電性微粒子としてはケッチェンブラック、アセチレンブラック等の導電性カーボン粉、SUS短繊維、白金、金、銀等の金属微粒子及び金属短繊維等が挙げられる。

これら導電性フィルム、導電性高分子、バインダー、導電性微粒子を用いて本発明のシート状電極を作成する方法を以下に例示する。

まず、バインダーを適当な溶剤に溶解する。本溶液に所定量の導電性高分子と任意成分の導電性微粒子を加え、必要に応じて溶剤を更に添加し、スチールボール等を加えた後、ボールミル、アトライター等で分散する。

このようにして得られた分散液をワイヤーバー等を用いて導電性フィルム上にコーティングし、乾燥する事によって本発明のシート状電極を得る事ができる。

このようにして得られた分散液中の導電性高

分子及び導電性微粒子の粒径は $0.1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ になっている事が望ましい。

バインダー及び導電性高分子及び導電性微粒子の重量比としてはバインダーが $5\sim 40$ 重量%好ましくは $10\sim 20$ 重量%、導電性高分子は $60\sim 95$ 重量%、好ましくは $80\sim 90$ 重量%、導電性微粒子は $0\sim 15$ 重量%、好ましくは $3\sim 10$ 重量%である。

本発明で使用する導電性高分子は電解重合法、化学重合法いずれでも良いが、粉状で得やすい事及び量産性の点で化学重合法のものがより好ましい。

本発明のシート状電極を正極として、2次電池に使用する場合負極としては、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム、リチウム、カドミウム等および導電性高分子等および本発明のシート状電極(正極は別種の導電性高分子を使用)が使用できる。

また、本発明のシート状電極を負極として2次電池に使用する場合、正極としては二酸化マ

ンガン、酸化銀、弗化黒鉛、塩化チオニル、活性炭、二硫化チタン、二硫化モリブデン及び導電性高分子等及び本発明のシート状電極（負極とは別種の導電性高分子を使用）が使用できる。

電解液としてはハロゲン化金属の水溶液または有機溶媒の溶液が好適に使用できる。ただし、負極がリチウムの場合には有機溶媒、例えばγ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン等から選択される。支持塩としては水溶液系では塩化アンモニウム、有機溶媒系では過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、 LiBr 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiCF_3COO 、 LiSbF_6 等が用いられる。

[実施例]

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例 1

(1) 化学重合ポリアニリンの合成

300mlの1M HCl水溶液にアニリン20.4g (0.219mol)を溶解し、氷冷下5~10℃に保ちながら、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 11.5g (0.0504mol)を200mlの1M HCl水溶液に溶解した溶液を滴下、攪拌した。滴下終了後2時間同温度で攪拌を続け、析出したポリアニリン（粉状）を濾取した。得られたポリアニリンを200mlの水で3回洗浄し、次にメタノール100mlで2回洗浄し乾燥した。

次に本ポリアニリンをヒドラジンの20%メタノール溶液300ml中、室温で2時間攪拌し、脱ドーブ及び還元を行い、濾取し、メタノール100mlで2回洗浄し、淡青色のポリアニリン10.1gを得た。

(2) ポリアニリン分散液の作成

上記で合成したポリアニリン2gとエチレン-酢ビ樹脂（住友化学工業㈱、HC-10）の10%トルエン溶液10g、トルエン5gをスチールボールを入れた100mlのマヨネーズビンにて3時間ボールミル分散し、ポリアニリン分散液を得た。

また、本実施例のシート状正極はコート部の成膜性が良好であり、可撓性もあり、曲げ等によってもコート部の脱落等はなかった。また、コート部は試験セル中、電解液に1カ月浸漬した状態でも溶解、膨潤等は認められなかった。

実施例 2

実施例1において分散液処方を下記の様に変えた他はすべて実施例1と同様にしてシート状正極を作成し、評価を行った。

ポリアニリン 2g、エチレン-酢ビ樹脂

（住友化学工業㈱、HC-10）の10%トルエン溶液10g、ケッチェンブラック（ライオン㈱、ケッチェンブラックEC）0.2g、トルエン5g。

開放電圧は3.8V、活物質エネルギー密度は359Wh/kgであり、コート部の成膜性、可撓性、脱落、溶解、膨潤等は実施例1と同様であった。

実施例 3

実施例1において電解液として1Mの硫酸亜

(3) シート状正極の作成

厚さ20μmのSUS箔に上記ポリアニリン分散液をワイヤーバーで乾燥時、厚み8μmになる様にコーティングを行った。固型付分着量は0.84mg/cm²であった。

(4) 電池特性の評価

上記シート状正極、リチウム箔（本城金属㈱、50μm厚）セパレータ（トーネンタピルス㈱タピルス）、及び電解液として LiBF_4 のプロピレンカーボネート70容量%、ジメトキシエタン30容量%の3M溶液を使用し、第1図の様な試験セルを使って充放電特性を調べた。

なお、評価方法は次の通りである。

- (1) 開放電圧：定電流充電（0.3mA）を行い、10分間放置後、両電極端子間電圧を測定した。
- (2) 活物質エネルギー密度：定電流（0.3mA）で充放電を行い、測定した。本実施例での開放電圧は3.8V、活物質エネルギー密度は304Wh/kgであ

鉛水溶液を負極に亜鉛箔を用い高分子バインダーとしてポリエステル樹脂（東洋紡績特許パイロン-300）、他はすべて実施例1と同様にして評価を行った。開放電圧は1.2V、活物質エネルギー密度は100Wh/kgであり、コート部の成膜性、可塑性、脱落、溶解、膨潤等は実施例1と同様であった。

比較例1

重合液として0.5Mアニリン、5.5N H_2SO_4 を水に溶解したものを用い、集電体として20 μ SUS箔を作用極として0.75V vs SCE 定電位重合法により、集電体表面に厚さ8 μ のポリアニリン膜を析出させ、シート状正極を作成した。本正極を実施例1の化学重合ポリアニリンの合成の如く、ヒドラジンの20%メタノール溶液で還元、脱ドーブを行い、シート状正極を作成した。実施例1のシート状正極のかわりに本比較例1のシート状正極を使用した以外はすべて実施例1と同様にして評価を行った。

開放電圧は3.8V、活物質エネルギー密度は

406Wh/kgであったが、ポリアニリン膜表面が粉状であり、曲げ等によって粉落ち、脱落等が激しく、例えば本シート状正極をスパイラル状に巻く事は無理な状態であった。

比較例2

シート状正極としてポリアニリン0.5g、テフロンディスパージョン（含量60%）0.08g、ケッチェンブラック0.05g、水0.5gを混練し、200kg/cm²で加圧していわゆる合剤型の正極を作成したが、厚み100 μ 以下に薄く成形する事は不可能であった。また、厚み150 μ に成形したものを真空中、100℃で乾燥し、シート状正極としたが、このものは曲げにより容易に折れたり、ひびが入ったりしてスパイラル状に巻く事は無理な状態であった。また、このシート状正極は集電体のSUS箔への圧着等による接着は無理であった。

比較例3

実施例1において高分子バインダーとして低分子量ポリエチレンを使用した他はすべて実施

例1と同様にしてシート状正極を作成したが、ポリアニリンの分散状態が悪く、均質な微粒子状となっていなかった。また、本分散液を20 μ のSUS箔に塗布したものは接着性が悪く、曲げ等によって容易にSUS箔より剥離した。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明のシート状電極を使用した2次電池は、充分なエネルギー容量と充放電特性を示し、また、本シート状電極はポリアニリン含有コート層が可塑性に富み、集電体との接着性もよく、スパイラル状に巻く事も可能であり、また、電解液への溶解膨潤等もなく、信頼性の高いシート状電極である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の2次電池の性能評価に用いた試験セルを示す図。

- 1…負極用白金リード線、
- 2…負極用白金網集電体、
- 3…リチウム箔（負極）、
- 4…タビルス（セパレータ）、

- 5…本発明のシート状正極（ポリアニリンコート層上向き）、
- 6…正極用白金網集電体、
- 7…正極用白金リード線、
- 8…ポリテトラフルオロエチレン製容器。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄

図 1

